

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004168588  
PUBLICATION DATE : 17-06-04

APPLICATION DATE : 19-11-02  
APPLICATION NUMBER : 2002335559

APPLICANT : ASAHI KASEI CORP;

INVENTOR : ONO HIROBUMI;

INT.CL. : C01B 39/02 B05D 7/24 H01L 21/316

TITLE : COATING COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition suitable for forming a thin film having remarkably high strength, an excellent surface smoothness, a low dielectric constant and a low refractive index.

SOLUTION: The coating composition contains: zeolite fine particle having  $\geq 1$  nm to  $\leq 80$  nm average particle diameter and an Si/Al element molar ratio of  $\geq 2.5$ ; a silica precursor containing at least one kind of a compound selected from alkoxy silane expressed by chemical formula (1), the hydrolyzed material thereof and the polymerization condensation material thereof; and water. The chemical formula (1) is expressed by  $R^1_n(Si)(OR^2)_{4-n}$  (in the formula,  $R^1$  and  $R^2$  can be the same as or different from each other and each expresses a univalent organic group and (n) expresses an integer of 0-3).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168588

(P2004-168588A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C01B 39/02  
B05D 7/24  
H01L 21/316

F I

C01B 39/02  
B05D 7/24 302Y  
B05D 7/24 303B  
H01L 21/316 H

テーマコード (参考)

4D075  
4G073  
5F058

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-335559 (P2002-335559)  
(22) 出願日 平成14年11月19日 (2002.11.19)(71) 出願人 000000033  
旭化成株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72) 発明者 花畑 博之  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株  
式会社内  
(72) 発明者 小野 博文  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株  
式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗布組成物

## (57) 【要約】

【課題】機械的強度が極めて高く、表面平滑性に優れ、低誘電率性、低屈折率性の薄膜n製造に好適な塗布組成物を提供する。

【解決手段】1nm以上80nm以下の平均粒径を有し、Si/Al元素モル比が2.5以上であるゼオライト微粒子と、例えば、化学式(1)で示すアルコキシシラン、その加水分解物およびその重縮合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するシリカ前駆体と、水を含む塗布組成物。



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を表し、nは、0～3の整数である)

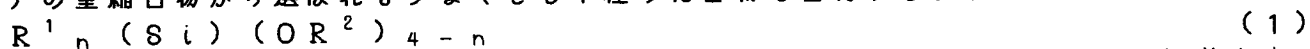
【選択図】 選択図なし。

## 【特許請求の範囲】

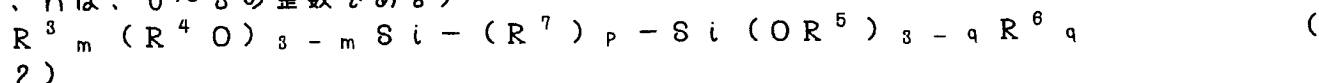
## 【請求項1】

(A) 1nm以上80nm以下の平均粒径を有し、かつ、Si/Al元素モル比が2.5以上である少なくとも1種のゼオライト粒子、

(B) 化学式(1)で表されるアルコキシシラン(AS<sub>1</sub>)、化学式(2)で表されるアルコキシシラン(AS<sub>2</sub>)、アルコキシシラン(AS<sub>1</sub>)の加水分解物、アルコキシシラン(AS<sub>2</sub>)の加水分解物、アルコキシシラン(AS<sub>1</sub>)の重縮合物、アルコキシシラン(AS<sub>2</sub>)の重縮合物、およびアルコキシシラン(AS<sub>1</sub>)とアルコキシシラン(AS<sub>2</sub>)の重縮合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するシリカ前駆体、



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を表し、nは、0～3の整数である)



(R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、mおよびqは、同一でも異なってもよく、0～2の数を示し、R<sup>7</sup>は、酸素原子または(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>で表される基を示し、rは、1～6、pは、0または1を示す。)、および

(C) 水、

を含むことを特徴とする塗布組成物。

## 【請求項2】

ゼオライト粒子の平均粒径が50nm以下であることを特徴とする請求項1記載の塗布組成物。

## 【請求項3】

さらに、(D) 有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1または2記載の塗布組成物。

## 【請求項4】

さらに(E) 有機ポリマーを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の塗布組成物。

## 【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させて得られることを特徴とするゼオライトを含有した薄膜。

## 【請求項6】

請求項1記載の塗布組成物からなり、この塗布組成物中に含まれるFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、WおよびBiから選ばれる金属の含有量の総和が1ppm以下であることを特徴とする層間絶縁膜製造用の塗布組成物。

## 【請求項7】

請求項6記載の層間絶縁膜製造用の塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させて得られることを特徴とする層間絶縁用薄膜。

## 【請求項8】

請求項7記載の層間絶縁用薄膜が用いられている配線構造体。

## 【請求項9】

請求項8に記載の配線構造体が包含されている半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、機械的強度が極めて高く、表面平滑性に優れた、低誘電率、かつ、低屈折率薄膜を製造するのに適した塗布組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ナノオーダー以下の微細な孔を有する微多孔性の無機膜は、種々の用途分野で次世代機能性材料として注目されている。無機膜を微多孔化することの意義は、膜透過特性の他に、膜基材として低誘電性の基材を用いた場合に、膜に高絶縁性、さらに低屈折性を付与できる点にある。

例えば、膜特性に関しては、限外ろ過（RO）膜、ナノフィルター（NF）のような水処理周辺に用いる膜、パーバレーション膜、ガス分離膜、ガスバリア膜、膜機能に触媒としての機能を付与したメンブレンリアクター等に、種々の機能を利用した展開が期待されている。一般に、有機ポリマーを原料とした有機膜に対する無機膜の利点は、耐久性の高さおよび耐薬品性の高さである。当然のことながら、無機膜に期待されるこうした性能を発現させるためには、微多孔性でありながら、あるレベルの膜強度を有し、しかも欠陥のない均一な孔構造を自在に制御できる技術を創製することが必要であるが、これらをすべて満足することは難易度の高い技術課題であった。

#### 【0003】

膜基材としてシリカ系材料を用いると、シリカが他の無機系材料に比べて低屈折率を有することから、これを微多孔性とすることにより、光高透過性、かつ、低屈折率の膜を得ることができる。このため、光学部品、眼鏡、ディスプレイ装置等に被覆される反射防止機能を有する薄膜を作ることが可能である。しかし、この場合にも、多孔質化に伴う膜の強度低下が問題であった。これに加え、薄膜の製造においては、膜表面の平滑性を可能な限り高めることも製造上の課題であった。

#### 【0004】

膜基材として、無機系材料の中でも低誘電性であるシリカ系材料を用いると、微多孔化することにより比誘電率が2.5以下の絶縁性薄膜を得ることができる。この絶縁性薄膜は、特に、LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材として期待が持たれている。近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。このとき、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果、配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するために、多層配線構造体用の層間絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。こうした微小な配線間に絶縁性の低い膜を作製しようとする、配線間の1/10を超える大きさの孔（キラーポアと呼ぶ）が発生し易く、このことにより層間絶縁膜に必要とされる絶縁特性が大幅に失われるという問題もあった。

#### 【0005】

一方、配線材料として、従来のアルミニウムに代わって、より低抵抗な銅が使われはじめ、それに伴い配線工程が変更になった。その結果、銅配線化工程の一部で半導体素子の表面を平坦化するCMP（化学機械研磨）工程において、層間絶縁膜にはその工程に十分に耐えるだけの機械強度が要求されるようになった。

低誘電率絶縁膜に関して、有機・無機の多くの材料が開発されつつある。比誘電率（ $k$ ）として2.5以下を得るためには多孔質性を取り入れることが必須であり、さらに純有機材料に対して珪素系結合を含有した方が機械的・熱的強度を得やすいことから、多孔質有機シリカが有望な素材として注目されている。しかし、現段階では、比誘電率が2.3近辺でそのヤングモジュラスが6 GPaを超えるような多孔性薄膜を得るのは困難な状況である。

#### 【0006】

低誘電率の薄膜材料としては、一例として、テトラフロビルアンモニウムハイドロオキサイドの存在下に、4官能性のアルコキシシランを縮合して得られるシリカゼオライトからなる組成物を用いて、低誘電率と高ヤングモジュラスを兼ね備える薄膜を得る方法（非特許文献1参照）が提案されているが、得られた材料は親水性であり、比誘電率が経時的に上昇する。そのため、疎水化の後処理が必要である。しかし、この後処理が十分でない場合が多く、このため、比誘電率が安定しないという問題があった。さらにテトラフロビルアンモニウムハイドロオキサイドに含まれるKやNaをはじめ、FeやZn等によって（これ

は前記化合物の合成段階に混入する)、この薄膜を用いて作成された配線構造体に通電したときの薄膜部でのブレイクダウン電圧(薄膜中を電流が流れはじめる最大電圧)が低くなり、層間絶縁膜としての機能が十分でなかった。

【0007】

この他にも、ゼオライトのような一定の大きさを有する結晶体を層間絶縁膜中に分散せよとすると、不均一な膜構造に起因する膜の表面平滑性が得られ難いという問題もあった。

すなわち、上記のすべての用途分野において、微多孔性の無機薄膜を高強度で、しかも構造的に表面平滑性が高く、孔構造(モルホロジー)の均一性にも優れた薄膜材料として提供する技術が求められていた。

【0008】

【非特許文献1】

Adv. Mater. 2001、13、No. 10、746頁およびAdv. Mater. 2001、13、No. 19、1468頁)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、無機透過膜、反射防止薄膜、層間絶縁用薄膜等のナノサイズの微多孔無機薄膜として適用し得る十分な機械的強度、低誘電率性および低屈折率性を有し、表面の平滑性に優れた薄膜を作製するのに適した塗布組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、高いシリカ含率を特徴とし、かつ、平均粒径が80nm以下であるゼオライト微粒子と、特定の有機基を有するアルコキシシランを含むアルコキシシラン類を主原料として得られるシリカ前駆体と、水を含む塗布組成物が、上記の課題を解決し得ることを見出した。さらに、組成物中の特定の金属不純物の総含有量を1ppm以下に制御した塗布組成物は、層間絶縁用薄膜作製の塗布組成物として最適であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) (A) 1nm以上80nm以下の平均粒径を有し、かつ、Si/Al元素モル比が2.5以上である少なくとも1種のゼオライト粒子、

(B) 化学式(1)で表されるアルコキシシラン( $AS_1$ )、化学式(2)で表されるアルコキシシラン( $AS_2$ )、アルコキシシラン( $AS_1$ )の加水分解物、アルコキシシラン( $AS_2$ )の加水分解物、アルコキシシラン( $AS_1$ )の重縮合物、アルコキシシラン( $AS_2$ )の重縮合物、およびアルコキシシラン( $AS_1$ )とアルコキシシラン( $AS_2$ )の重縮合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するシリカ前駆体、

【0012】

$R^1_n (Si) (OR^2)_{4-n}$  (1)

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を表し、 $n$  は、0~3の整数である)

$R^3_m (R^4O)_3-m Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_3 - q R^6_q$  (2)

( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $m$  および  $q$  は、同一でも異なってもよく、0~2の数値を示し、 $R^7$  は、酸素原子または( $CH_2$ ) $r$ で表される基を示し、 $r$  は、1~6、 $p$  は、0または1を示す。)、および

(C) 水、

を含むことを特徴とする塗布組成物。

【0013】

(2) ゼオライト粒子の平均粒径が50nm以下であることを特徴とする(1)に記載

の塗布組成物。

(3) さらに、(D)有機溶媒を含有することを特徴とする(1)または(2)に記載の塗布組成物。

(4) さらに(E)有機ポリマーを含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれか1つに記載の塗布組成物。

(5) (1)～(4)のいずれか1つに記載の塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させて得られることを特徴とするゼオライトを含有した薄膜。

#### 【0014】

(6) (1)に記載の塗布組成物からなり、この塗布組成物中に含まれるFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、WおよびBiから選ばれる金属の含有量の総和が1ppm以下であることを特徴とする層間絶縁膜製造用の塗布組成物。

(7) (6)に記載の層間絶縁膜製造用の塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させて得られることを特徴とする層間絶縁用薄膜。

(8) (7)に記載の層間絶縁用薄膜が用いられている配線構造体。

(9) (8)に記載の配線構造体が含まれている半導体素子。

#### 【0015】

まず、本発明の塗布組成物について説明する。

本発明の塗布組成物は、(A)ゼオライト粒子と(B)特定のシリカ前駆体原料と水を含む。成分(A)におけるゼオライト粒子は、粒子中のシリカ成分分率が比較的高いものを使用する。本発明においてゼオライトとは、いわゆる結晶性の含水ケイ酸塩をいう。珪素の一部がアルミニウムや他の金属により置換され、含水した状態での一般組成式 $\times M_2O \cdot \gamma Al_2O_3 \cdot z SiO_2 \cdot n H_2O$  ( $\times$ ,  $\gamma$ ,  $z$ は、それぞれ、Al, Si以外の金属の金属酸化物、アルミナ成分、シリカ成分のモル組成分率であり、 $\times + \gamma + z = 1$ 、かつ、 $z \neq 0$ ,  $n = 0$ でもよく、 $M_2O$ は1種または2種以上のAl, Si以外の金属の金属酸化物であって、例えば、 $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ 等が挙げられる)で表されるものであってもよい。

#### 【0016】

本発明は、ゼオライトを構成するSi元素とAl元素のモル比、 $Si/Al$  (上記一般組成式における $z/2\gamma$ )が2.5以上であるものを用いることを特徴とする。本発明の塗布組成物を層間絶縁性膜として使用する場合には、 $Si/Al$ モル比は、好ましくは10以上、より好ましくは40以上であると良好な絶縁特性を示し、同時に、疎水性が高くなり吸湿性が低下するため、より好ましい膜を提供することができる。Al成分を全く含まないシリカライト-1やシリカライト-2のようなシリカゼオライトを使用すると、極めて好適に本発明の層間絶縁膜用の塗布組成物を提供することができる。極めて高いシリカ/アルミナモル比にするためには、一旦ゼオライト粒子を合成した後に、水熱処理、塩酸処理、ケイ素置換処理等の脱アルミニウム処理等によってアルミニウム成分を除去してもよい。 $Si/Al$ モル比が2.5未満の場合、Alの金属元素としての特性が相対的に発現し易くなって、塗布液の安定性が低くなり、しかも塗布組成物から作製する膜の耐熱性、耐酸性、および絶縁性若しくは絶縁安定性が低下する。 $Si/Al$ モル比は、原料であるゼオライト固体に対し、 $^{29}Si$ -MAS NMRスペクトルのピーク強度によって算出する。

#### 【0017】

本発明に用いられるゼオライトとしては、例えば、 $zSM-X$  ( $X=4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 18, 21, 22, 23, 25, 34, 35, 38, 39, 47, 48$ )、シリカライト-1、シリカライト-2、ゼオライトベータ、ゼオライトY、ゼオライトA、ゼオライトL、ソーダライト、モルデナイト、フェリエライト、UTD-1、CIT-5、ITQ-4、ITQ-7、MCM-22、FU-4、FU-9、NU-2、NU-8等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。ゼオライト粒子は2種以上の粒子を組み合わせてもよい。

## 【0018】

本発明のゼオライトは、平均粒径が1nm以上80nm以下である。平均粒径が、特に50nm以下のゼオライトを使用すると、薄膜の構造均一性が一層向上し、表面平滑性も大きく改善され、しかも安定な絶縁性を発現するのでより好ましい。平均粒径が80nmを越えると、得られる膜の表面平滑性に乏しく、場合によっては薄膜強度も減少し、さらには前記のように配線間のキラーボアが発生し易くなり、これが絶縁安定性を著しく損ねる。平均粒径は、本発明の塗布組成物の原料として用いるゼオライトの水分散体に対して、大塚電子社製のEIS-800を用いて、動的光散乱法により算出される。

## 【0019】

本発明において、成分(B)として、化学式(1)で表されるアルコキシシラン( $AS_1$ )、化学式(2)で表されるアルコキシシラン( $AS_2$ )、アルコキシシラン( $AS_1$ )の加水分解物、アルコキシシラン( $AS_2$ )の加水分解物、アルコキシシラン( $AS_1$ )の重縮合物、アルコキシシラン( $AS_2$ )の重縮合物、およびアルコキシシラン( $AS_1$ )とアルコキシシラン( $AS_2$ )の重縮合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するシリカ前駆体を用いる。

## 【0020】

$R^1_n (Si) (OR^2)_{4-n}$  (1)

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を表し、 $n$  は、0~3の整数である)

$R^3_m (R^4O)_3-m Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_3-q R^6_q$  (2)

( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $m$  および  $q$  は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数値を示し、 $R^7$  は、酸素原子または( $CH_2$ )で表される基を示し、 $p$  は1~6、 $P$  は0または1を示す。)

## 【0021】

本明細書における本発明のシリカ原料の表現として、化学式(1)で表されるアルコキシシラン( $AS_1$ )においては、 $Si (OR^2)_4$  を4官能性のアルコキシシラン、化学式(1)で $n$ が1の場合、すなわち、 $R^1 (Si) (OR^2)_3$  を3官能性のアルコキシシラン、 $n$ が2の場合、すなわち、 $R^1_2 (Si) (OR^2)_2$  を2官能性のアルコキシシラン、 $n$ が3の場合、すなわち、 $R^1_3 (Si) (OR^2)$  を1官能性のアルコキシシラン、という。

## 【0022】

化学式(2)で表されるアルコキシシラン( $AS_2$ )においては、例えば、 $m=q=1$ で、 $R^3 (R^4O)_2 Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_2 R^6$  の化合物を4官能性のアルコキシシラン、 $m=0$ 、 $q=1$ 、または $m=1$ 、 $q=0$ で、 $(R^4O)_3 Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_2 R^6$  の化合物を5官能性のアルコキシシラン、 $m=q=0$ で、 $(R^4O)_3 Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_3$  の化合物を6官能性のアルコキシシラン、 $m=q=2$ 、すなわち、 $R^3_2 (R^4O) Si - (R^7)_p - Si (OR^5) R^6_2$  を2官能性のアルコキシシラン、 $m=2$ 、 $q=1$ 、または $m=1$ 、 $q=2$ で、 $R^3_2 (R^4O) Si - (R^7)_p - Si (OR^5)_2 R^6$  の化合物を3官能性のアルコキシシランという。

## 【0023】

化学式(1)で表されるアルコキシシラン( $AS_1$ )の具体例は、以下のとおりである。4官能性アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ( $n$ -プロポキシ)シラン、テトラ( $i$ -プロポキシ)シラン、テトラ( $n$ -ブトキシ)シラン、テトラセーブトキシシラン、テトラセプトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラセーブトキシシラン、テトラセプトキシシラン等が挙げられる。

## 【0024】



3 官能性のアルコキシシランとしては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、アロピルトリメトキシシラン、アロピルトリエトキシシラン、イソアチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メチルトリーｎ-アロポキシシラン、メチルトリー-iso-アロポキシシラン、メチルトリーｎ-アトキシシラン、メチルトリーsec-アトキシシラン、メチルトリーtert-アトキシシラン、エチルトリーｎ-アロポキシシラン、エチルトリー-iso-アロポキシシラン、エチルトリー-tert-アトキシシラン、エチルトリーsec-アトキシシラン、エチルトリーtert-アトキシシラン、n-アロピルトリー-iso-アロポキシシラン、n-アロピルトリー-tert-アトキシシラン、n-アロピルトリーsec-アトキシシラン、n-アロピルトリーtert-アトキシシラン、i-アロピルトリメトキシシラン、i-アロピルトリエトキシシラン、i-アロピルトリー-iso-アロポキシシラン、i-アロピルトリー-tert-アトキシシラン、i-アロピルトリーsec-アトキシシラン、i-アロピルトリーtert-アトキシシラン、n-アチルトリメトキシシラン、n-アチルトリエトキシシラン、n-アチルトリー-iso-アロポキシシラン、n-アチルトリー-tert-アトキシシラン、n-アチルトリーsec-アトキシシラン、n-アチルトリーtert-アトキシシラン、n-アチルトリフェノキシシラン、sec-アチルトリメトキシシラン、sec-アチルトリー-iso-アロポキシシラン、sec-アチルトリー-tert-アトキシシラン、sec-アチルトリーsec-アトキシシラン、tert-アチルトリメトキシシラン、tert-アチルトリエトキシシラン、tert-アチルトリー-iso-アロポキシシラン、tert-アチルトリー-tert-アトキシシラン、tert-アチルトリーsec-アトキシシラン、tert-アチルトリーtert-アトキシシラン、フェニルトリー-iso-アロポキシシラン、フェニルトリー-tert-アトキシシラン、フェニルトリーsec-アトキシシラン、フェニルトリーtert-アトキシシラン等が挙げられる。

【0025】

2 官能性のアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(n-アロポキシ)シラン、ジメチルジ(i-アロポキシ)シラン、ジメチルジ(n-アトキシ)シラン、ジメチルジ(sec-アトキシ)シラン、ジメチルジ(tert-アトキシシラン)、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ(n-アロポキシ)シラン、ジエチルジ(i-アロポキシ)シラン、ジエチルジ(n-アトキシ)シラン、ジエチルジ(sec-アトキシ)シラン、ジエチルジ(tert-アトキシシラン)、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ(n-アロポキシ)シラン、ジフェニルジ(i-アロポキシ)シラン、ジフェニルジ(n-アトキシ)シラン、ジフェニルジ(sec-アトキシ)シラン、ジフェニルジ(tert-アトキシシラン)、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ(n-アロポキシ)シラン、メチルエチルジ(i-アロポキシ)シラン、メチルエチルジ(n-アトキシ)シラン、メチルエチルジ(sec-アトキシ)シラン、メチルエチルジ(tert-アトキシシラン)、メチルアロピルジメトキシシラン、メチルアロピルジエトキシシラン、メチルアロピルジ(n-アロポキシ)シラン、メチルアロピルジ(i-アロポキシ)シラン、メチルアロピルジ(n-アトキシ)シラン、メチルアロピルジ(sec-アトキシ)シラン、メチルアロピルジ(tert-アトキシシラン)、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ(n-アロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(i-アロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(n-アトキシ)シラン、メチルフェニルジ(sec-アトキシ)シラン、メチルフェニルジ(tert-アトキシシラン)、エチルフェニルジメトキシ

シラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ（*n*-プロポキシ）シラン、エチルフェニルジ（*i*-プロポキシ）シラン、エチルフェニルジ（*n*-ブトキシ）シラン、エチルフェニルジ（*sec*-ブトキシ）シラン、エチルフェニルジ（*tert*-ブトキシ）シラン）、等のケイ素原子上に2個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシラン等が挙げられる。

#### 【0026】

また、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ（*n*-プロポキシ）シラン、メチルビニルジ（*i*-プロポキシ）シラン、メチルビニルジ（*n*-ブトキシ）シラン、メチルビニルジ（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルビニルジ（*tert*-ブトキシ）シラン）、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ（*n*-プロポキシ）シラン、ジビニルジ（*i*-プロポキシ）シラン、ジビニルジ（*n*-ブトキシ）シラン、ジビニルジ（*sec*-ブトキシ）シラン、ジビニルジ（*tert*-ブトキシ）シラン）、等ケイ素原子上に1ないし2個のビニル基が結合したアルキルシラン等を使用することができる。

#### 【0027】

1 官能性のアルコキシシランとして、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル（*n*-プロポキシ）シラン、トリメチル（*i*-プロポキシ）シラン、トリメチル（*n*-ブトキシ）シラン、トリメチル（*sec*-ブトキシ）シラン、トリメチル（*tert*-ブトキシ）シラン）、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル（*n*-プロポキシ）シラン、トリエチル（*i*-プロポキシ）シラン、トリエチル（*n*-ブトキシ）シラン、トリエチル（*sec*-ブトキシ）シラン、トリエチル（*tert*-ブトキシ）シラン）、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリプロピル（*n*-プロポキシ）シラン、トリプロピル（*i*-プロポキシ）シラン、トリプロピル（*n*-ブトキシ）シラン、トリプロピル（*sec*-ブトキシ）シラン、トリプロピル（*tert*-ブトキシ）シラン）、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニル（*n*-プロポキシ）シラン、トリフェニル（*i*-プロポキシ）シラン、トリフェニル（*n*-ブトキシ）シラン、トリフェニル（*sec*-ブトキシ）シラン、トリフェニル（*tert*-ブトキシ）シラン）、メチルジエチルメトキシシラン、メチルジエチルエトキシシラン、メチルジエチル（*n*-プロポキシ）シラン、メチルジエチル（*i*-プロポキシ）シラン、メチルジエチル（*n*-ブトキシ）シラン、メチルジエチル（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルジエチル（*tert*-ブトキシ）シラン）、メチルジプロピルメトキシシラン、メチルジプロピルエトキシシラン、メチルジプロピル（*n*-プロポキシ）シラン、メチルジプロピル（*i*-プロポキシ）シラン、メチルジプロピル（*n*-ブトキシ）シラン、メチルジプロピル（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルジプロピル（*tert*-ブトキシ）シラン）、メチルジフェニルメトキシシラン、メチルジフェニルエトキシシラン、メチルジフェニル（*n*-プロポキシ）シラン、メチルジフェニル（*i*-プロポキシ）シラン、メチルジフェニル（*n*-ブトキシ）シラン、メチルジフェニル（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルジフェニル（*tert*-ブトキシ）シラン）、エチルジメチルメトキシシラン、エチルジメチルエトキシシラン、エチルジメチル（*n*-プロポキシ）シラン、エチルジメチル（*i*-プロポキシ）シラン、エチルジメチル（*n*-ブトキシ）シラン、エチルジメチル（*sec*-ブトキシ）シラン、エチルジメチル（*tert*-ブトキシ）シラン）、エチルジプロピルメトキシシラン、エチルジプロピルエトキシシラン、エチルジプロピル（*n*-プロポキシ）シラン、エチルジプロピル（*i*-プロポキシ）シラン、エチルジプロピル（*n*-ブトキシ）シラン、エチルジプロピル（*sec*-ブトキシ）シラン、エチルジプロピル（*tert*-ブトキシ）シラン）、エチルジフェニルメトキシシラン、エチルジフェニルエトキシシラン、エチルジフェニル（*n*-プロポキシ）シラン、エチルジフェニル（*i*-プロポキシ）シラン、エチルジフェニル（*n*-ブトキシ）シラン、エチルジフェニル（*sec*-ブトキシ）シラン、エチルジフェニル（*tert*-ブトキシ）シラン）、プロピルジメチルメトキシシラン、プロピルジメチルエトキシシラン、プロピルジメチル（*n*-プロポキシ）シラン、プロピルジメチル（*i*-プロポキシ）シラン、プロピル

ルジメチル (n-アプトキシ) シラン、フロビルジメチル (sec-アプトキシ) シラン、フロビルジメチル (tert-アプトキシ) シラン、フロビルジエチルメトキシシラン、フロビルジエチルエトキシシラン、フロビルジエチル (n-アロボキシ) シラン、フロビルジエチル (i-アロボキシ) シラン、フロビルジエチル (n-アプトキシ) シラン、フロビルジエチル (sec-アプトキシ) シラン、フロビルジエチル (tert-アプトキシ) シラン、フロビルジフェニルメトキシシラン、フロビルジフェニルエトキシシラン、フロビルジフェニル (n-アロボキシ) シラン、フロビルジフェニル (i-アロボキシ) シラン、フロビルジフェニル (n-アプトキシ) シラン、フロビルジフェニル (sec-アプトキシ) シラン、フロビルジフェニル (tert-アプトキシ) シラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチル (n-アロボキシ) シラン、フェニルジメチル (i-アロボキシ) シラン、フェニルジメチル (n-アプトキシ) シラン、フェニルジメチル (sec-アプトキシ) シラン、フェニルジメチル (tert-アプトキシ) シラン、フェニルジエチルメトキシシラン、フェニルジエチルエトキシシラン、フェニルジエチル (n-アロボキシ) シラン、フェニルジエチル (i-アロボキシ) シラン、フェニルジエチル (n-アプトキシ) シラン、フェニルジエチル (sec-アプトキシ) シラン、フェニルジエチル (tert-アプトキシ) シラン、フェニルジフロビルメトキシシラン、フェニルジフロビルエトキシシラン、フェニルジフロビル (n-アロボキシ) シラン、フェニルジフロビル (i-アロボキシ) シラン、フェニルジフロビル (n-アプトキシ) シラン、フェニルジフロビル (sec-アプトキシ) シラン、フェニルジフロビル (tert-アプトキシ) シラン) 等が挙げられる。

#### 【0028】

また、ケイ素原子上に1~3個のビニル基が結合したアルキルシラン等を使用することができる。具体的には、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニル (n-アロボキシ) シラン、トリビニル (i-アロボキシ) シラン、トリビニル (n-アプトキシ) シラン、トリビニル (sec-アプトキシ) シラン、トリビニル (tert-アプトキシ) シラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル (n-アロボキシ) シラン、ビニルジメチル (i-アロボキシ) シラン、ビニルジメチル (n-アプトキシ) シラン、ビニルジメチル (sec-アプトキシ) シラン、ビニルジメチル (tert-アプトキシ) シラン、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエチル (n-アロボキシ) シラン、ビニルジエチル (i-アロボキシ) シラン、ビニルジエチル (n-アプトキシ) シラン、ビニルジエチル (sec-アプトキシ) シラン、ビニルジエチル (tert-アプトキシ) シラン、ビニルジフロビルメトキシシラン、ビニルジフロビルエトキシシラン、ビニルジフロビル (n-アロボキシ) シラン、ビニルジフロビル (i-アロボキシ) シラン、ビニルジフロビル (n-アプトキシ) シラン、ビニルジフロビル (sec-アプトキシ) シラン、ビニルジフロビル (tert-アプトキシ) シラン) 等が挙げられる。

#### 【0029】

また、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、フロビルジメトキシシラン、フロビルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシラン等のケイ素原子上に直接水素原子が結合したものも用いることもできる。

化学式(2)で表されるアルコキシシラン ( $AS_2$ ) の具体例は以下のとおりである。

#### 【0030】

化学式(2)で表されるアルコキシシランのうち、 $R^1$  が  $-(CH_2)_n-$  の化合物を例示する。

6官能性のアルコキシシランとして、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリフェノキシシリル)エタン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)フロパン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)フロパン、1, 3-ビス(トリフェノキシシリル)フロパン、1, 4-ビス(トリメトキシ

シシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシシリル)ベンゼン等が挙げられる。

【0081】

5官能性のアルコキシシランとして、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシシリル)メタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-tert-ブトキシシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシシリル)エタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-tert-ブトキシシシリル)エタン等が挙げられる。

【0082】

4官能性のアルコキシシランとして、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、1, 8-ビス(ジメトキシメチルシリル)フロパン、1, 8-ビス(ジエトキシメチルシリル)フロパン、1, 8-ビス(ジメトキシフェニルシリル)フロパン等が挙げられる。

【0083】

3官能性のアルコキシシランとして、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(メトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(エトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(n-プロポキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(i-プロポキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(n-ブトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(sec-ブトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-1-(tert-ブトキシジメチルシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(メトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(エトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(n-プロポキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(i-プロポキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(n-ブトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(sec-ブトキシジメチルシリル)エタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-2-(tert-ブトキシジメチルシリル)エタン等が挙げられる。

【0084】

2官能性のアルコキシシランの具体例として、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 8-ビス(メトキシジメチルシリル)フロパン、1, 8-ビス(エトキシジメチルシリル)フロパン、1, 8-ビス(メトキシジフェニルシリル)フロパン、1, 8-ビス(エトキシジフェニルシリル)フロパン等が挙げられる。

## 【0035】

さらに、ビス（エトキシジメチルシリル）メタン、ビス（エトキシジフェニルシリル）メタン、ビス（エトキシジメチルシリル）エタン、ビス（エトキシジフェニルシリル）エタン、1, 3-ビス（エトキシジメチルシリル）フロパン、1, 3-ビス（エトキシジフェニルシリル）フロパンのような2官能性のアルコキシシランも使用できる。

化学式(2)でR<sup>7</sup>が酸素原子の化合物を例示する。

## 【0036】

6官能性のアルコキシシランとして、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン等が挙げられる。

5官能性のアルコキシシランとして、例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン等が挙げられる。

## 【0037】

4官能性のアルコキシシランとして、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン等が挙げられる。

3官能性のアルコキシシランとして、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン等が挙げられる。

## 【0038】

2官能性のアルコキシシランとして、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン等を挙げることができる。

## 【0039】

化学式(2)において、Pが0の化合物で6, 5, 4, 3および2官能性のアルコキシシランの具体例としては、6官能性のアルコキシシランとして、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェノキシシラン等、5官能性のアルコキシシランとして、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン等、4官能性のアルコキシシランとして、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン等、3官能性のアルコキシシランとして、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン等、2官能性のアルコキシシランとして、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1,

1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン等を挙げることができる。

#### 【0040】

アルコキシシラン ( $AS_1$ ) およびアルコキシシラン ( $AS_2$ ) のかわりに、これらの加水分解物または重縮合物を用いることができる。アルコキシシラン ( $AS_1$ )、アルコキシシラン ( $AS_1$ ) の加水分解物、アルコキシシラン ( $AS_2$ )、アルコキシシラン ( $AS_2$ ) の加水分解物、アルコキシシラン ( $AS_1$ ) の重縮合物、アルコキシシラン ( $AS_2$ ) の重縮合物、およびアルコキシシラン ( $AS_1$ ) とアルコキシシラン ( $AS_2$ ) の重縮合物を任意に組み合わせて用いることもできる。ここで、 $AS_1$  成分および  $AS_2$  成分は、それぞれ複数の成分を含んでいてもよく、 $AS_1$  成分と  $AS_2$  成分が共存していてもよい。このように複数の成分が含まれる場合には、重縮合物は、存在する成分数がすべて重縮合物の骨格に含まれ得ることになり、そのような場合には共重縮合物となる。さらに各々のアルコキシシラン、加水分解物、重縮合物は、予め合成したものを混合して調製しても、塗布液に仕込んだアルコキシシランの一部が加熱処理等により加水分解および加水分解物の重縮合することにより得られる混合物であっても、それらを組み合わせて調製したものであってもよい。

#### 【0041】

本発明の塗布組成物を半導体の製造に使用する場合には、必須成分である (C) 水は、純度の高いものを用いる必要がある。好ましくは、水中に含まれる不純物濃度が 1 P P 七 ( $1 \times 10^{-10}$  質量%) 以下である超純水を使用する。

本発明の塗布組成物中では、(D) 有機溶媒を適量含有することにより、塗布組成物の貯蔵安定性、塗布性能および薄膜性能がより向上する。有機溶媒の種類としては、水に溶解するアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒が好ましい。

#### 【0042】

具体的には、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、tert-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、フロピレングリコールモノメチルエーテル、フロピレングリコールモノエチルエーテル、フロピレングリコールモノフロピルエーテル、フロピレングリコールモノアチルエーテル、アセトン、メチル エチルケトン、メチル-n-フロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ヘプタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルフロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸フロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-フロピル、酢酸i-フロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸フロピレングリコールモノメチルエーテル、

酢酸フロビレングリコールモノエチルエーテル、酢酸フロビレングリコールモノフロビルエーテル等が挙げられる。

【0043】

(D) 有機溶媒は、後記のように、成分(B)のアルコキシシランの加水分解または縮合反応の前後に全量加えていてもよいし、反応中に少量ずつ添加してもよい。

(D) 有機溶媒の組成物中に占める割合は限定されるものではないが、好ましくは70質量%以下、より好ましくは10質量%以上50質量%以下、最も好ましくは20質量%以上45質量%以下の範囲にあると、成膜性がより優れた塗布組成物を提供することができる。70質量%を越えると、均一な塗膜の形成が困難になる場合がある。

【0044】

さらに、本発明の組成物中に、(E) 有機ポリマーを適量含んでいると、本発明で得られる多孔性ゼオライト薄膜の膜構造を制御でき、膜の比誘電率をより低下させたり、屈折率をより低下させることが可能となり好ましい。有機ポリマーの種類および添加量を適宜選ぶことにより、目的に応じた好適な多孔性ゼオライト薄膜を得ることができる。

すなわち、本発明により、成分(A)、(B)および(C)、所望により(D)を含む塗布組成物を塗布液として用い、その中のシリカ前駆体を硬化させることによって、比誘電率の十分に低い多孔性シリカゼオライト薄膜を得ることができるが、さらに比誘電率を下げるために、シリカゼオライト含有シリカ前駆体が硬化する過程または硬化後に、多孔薄膜中に空孔を形成し、膜の屈折率を低下させる作用をするような(E) 有機ポリマーを用いることができる。

【0045】

(E) 有機ポリマーの主鎖骨格構造は限定されるものではないが、具体例として、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主たる構成成分とするポリマーが挙げられる。

【0046】

上記のポリマーの中で好適に用いられるものは、シリカ前駆体およびシリカとの相溶性に優れるだけでなく、水や有機溶媒による抽出によって除去されて、多孔性ゼオライト薄膜に容易に変換する、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主たる構成成分とするポリマーである。

直鎖状または分岐状の2元以上のプロックコポリマーで、プロック部が炭素数1~8の直鎖状および環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とする有機ポリマーも好適に用いることができる。具体的なプロックコポリマーとしては、ポリエチレングリコールポリフロビレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールのような2元プロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリフロビレングリコールポリエチレングリコール、ポリフロビレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール等の直鎖状の3元プロックコポリマーのようなポリエーテルプロックコポリマーが挙げられる。さらに、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ヘンチトール、ヘントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトース等に代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうち少なくとも3つとポリマー鎖が結合した構造、および/またはヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つがプロックコポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。具体的には分岐状のグリセロールポリエチレングリコールポリフロビレングリコール、エリスリトールポリエチレングリコールポリフロビレングリコールポリエチレングリコール等が含まれる。

## 【0047】

さらに、脂肪族高級アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させた直鎖状の高級脂肪族／アルキレンオキサイドブロックポリマーも使用することが可能である。具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル等が挙げられる。

## 【0048】

有機ポリマーの末端基は限定されないが、水酸基をはじめ、直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基およびトリアルキルシリル基変性された基であることが好ましい。

これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類または2種類以上を併用してもよい。

## 【0049】

上記ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合物であってもよい。ポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。

(E) 有機ポリマーの添加割合は、成分(A)におけるゼオライト微粒子の質量と成分(B)のアルコキシシラン類の仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサン質量の総和の1質量部に対し、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.05～5質量部、最も好ましくは0.5～3質量部である。有機ポリマーの添加量が0.01質量部未満になると、薄膜の屈折率が充分に低くなりにくく場合があり、10質量部を越えると、十分な機械強度を有する多孔性ゼオライト膜が得られにくくなる場合がある。

## 【0050】

アルコキシシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサンとは、化学式(1)および(2)の $\text{SiOR}^2$ 基、 $\text{SiOR}^4$ 基または $\text{SiOR}^6$ 基が100%加水分解されて $\text{SiOH}$ になり、さらに100%縮合してシロキサン構造になったものをいう。

本発明の組成物において、成分(A)と成分(B)の質量比(A/B)は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.65以上100以下、最も好ましくは1以上10以下である。高強度の絶縁膜を提供できるのは、高弾性率を有する成分(A)の高結晶のゼオライト成分の寄与が高いためと考えられるので、この質量比(A/B)が小さくなるにつれて、得られる膜の強度が低下する傾向がある。塗布組成物中の成分(A)と成分(B)の質量比は、塗布液を乾燥、熱処理(400℃以上の硬化が望ましい)して得られる固体に対して、IRまた広角X線回折によるゼオライト結晶化度の評価結果から見積もることができる。例えば、シリカライト-1の場合、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 1413に記載されている帰属によってIR法により両者の比を求めることができる。

【0051】

本発明の塗布組成物における、成分(A)および成分(B)の総和の占める質量分率(全固形分率)は、好ましくは2質量%以上30質量%以下、より好ましくは4質量%以上20質量%以下、最も好ましくは6質量%以上15質量%以下である。この質量分率が2質量%未満の場合、十分な強度の膜が得られにくくなる場合があり、25質量%を越えると基盤上へ塗布組成物を塗布する際に均一な成膜を行うことが困難になる場合がある。

## 【0052】

本発明において、上記の成分以外にも、得られる多孔質シリカ薄膜を改質するために、低屈折率の性能を損なわない範囲で、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基を有するアルコキシシラン、特に、熱および／または電子線等の活線エネルギー照射で容易に



重合しうる（メタ）アクリロイル基、エポキシ基を有するアルコキシシランを用いてもよい。

中でも、（メタ）アクリレート基を有する場合は、本発明の組成物に、アソ系やパーオキサイド系等のラジカル重合開始剤、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、または光増感剤として、ケタール類、アントラキノン類等の光ラジカル重合開始剤を添加しておく。活線エネルギー照射処理を行う場合は、塗布後の熱硬化処理の前に、同時に、および／または後に、電子線照射または紫外線照射を行う。場合によっては系内の酸素を窒素等の不活性ガスと置換して行う。

#### 【0053】

エポキシ基を有する場合は、重合開始剤として、本発明の硬化触媒を用いることができる。そのため、エポキシ基を有する場合は、保存安定性の面で、硬化触媒を塗布直前に添加することが好ましく、2種以上の溶液を混合して塗布できる塗布設備を用いることが望ましい。

その他、所望であれば、例えば、コロイド状シリカや界面活性剤等の成分を添加してもよいし、感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤等任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の塗布組成物に添加することも可能である。

#### 【0054】

本発明の塗布組成物中に含まれるFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、WおよびBiから選ばれる金属の含有量の総和が1 P P m以下であることが、層間絶縁膜製造用の塗布組成物として好ましく、より好ましくは0.5 P P m以下、最も好ましくは0.1 P P m以下である。これらの金属元素の含有量はICP-Mass法により評価する。これらの金属の含有量が1 P P mを越えると、ブレークダウン電圧が低下する傾向がある。

#### 【0055】

すなわち、本発明の組成物は、上記の2種類の原料（成分（A）および（B））に水を必須成分として用い製造されるが、これらの原料の合成時に触媒等として使われるFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、W、Biのような元素を含む金属化合物が、原料段階で精製されずにそのまま残存すると、結果的に塗布組成物にもこれらの金属化合物が不純物として含有される場合が多い。これらの金属の存在状態は、イオンの状態の他に、単体固体または化合物を形成して固体状態として存在しているもののすべてを含む。このような金属不純物が多量に含まれると、最終物である多孔性薄膜中で、これらの金属が電気伝導体として作用するためリーク電流が大きくなり、すなわち、ブレークダウン電圧が著しく低下し、絶縁薄膜本来の機能が失われる。

#### 【0056】

次に、本発明の塗布組成物の製造方法について説明する。

本発明の塗布組成物は、成分（A）を製造する工程と、成分（A）、成分（B）およびその他の成分とを混合し、分散させる工程とからなる。

まず成分（A）を製造する方法について説明する。

成分（A）は、1 nm以上80 nm以下の平均粒径を有し、かつ、Si/Al元素モル比が2.5以上である少なくとも1種のゼオライト粒子である。このようなゼオライト粒子としては、例えば、 $\Sigma$ SM-X（X=4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 18, 21, 22, 23, 25, 34, 35, 38, 39, 47, 48）、シリカライト-1、シリカライト-2、ゼオライトベータ、ゼオライトY、ゼオライトA、ゼオライトL、ソーダライト、モルデナイト、フェリエライト、UTD-1、CIT-5、ITQ-4、ITQ-7、MCM-22、FU-4、FU-9、Nu-2、Nu-3等が挙げられる。

#### 【0057】

これらのゼオライトは、種類によって合成法の詳細は異なるが、いずれも1）アルコキシシラン、珪酸ナトリウム、コロイダルシリカ、フュームドシリカのようなシリカ源の他に、場合によってアルコキシアルミニウム、水酸化アルミニウムやアルミン酸ナトリウムの

ようなアルミナ源、2) テトラフロビルアンモニウムヒドロキサイド (TPAH)、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド (TEAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド (TB AH) 等に代表される構造規定剤、またはアルカリ金属の水酸化物やアルカリ金属のフッ化物である鉱化剤、および3) 水の3種のカテゴリーからなる組成物を適当な温度条件下で混合し、加熱処理を行うことによって合成される。

#### 【0058】

特に、1) のアルコキシシランに関しては、珪素原子上に有機基をもたない、後述するような、化学式(1)において $n=0$ で表される4官能性のアルコキシシラン(以下、ゼオライト用アルコキシシラン、という)を用いるのが好ましい。4官能性のアルコキシシランとして、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ( $n$ -プロポキシ)シラン、テトラ( $i$ -プロポキシ)シラン、テトラ( $n$ -ブトキシ)シラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン等が用いられる。

#### 【0059】

ゼオライトの合成に際して、通常、加熱処理は50℃以上で行うが、組成によっても本発明の平均粒径範囲のゼオライトを作るのに適当な温度条件は異なるので、適宜、温度条件を選ぶ必要がある。

ゼオライトを構成する原料化合物として、前記のシリカ源以外にも、アルミナのようなアルミニウム源を使用してもよい。シリカ/アルミナーモル比が高い粒子を使用した方が本発明の目的に適した高強度の膜を得ることができる。このことにより、膜の耐熱性および耐酸性が向上する。

#### 【0060】

特に、シリカ源としてアルコキシシランを用いる場合には、アルコキシシランの加水分解に必要な水は、液体のまま、またはアルコール等の水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもよい。水の添加を急激に行うと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速く進行しすぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間をかけることが好ましい。したがって、液体で添加する場合、アルコキシシランが均一に水と接するようにアルコール等の溶媒を共存させたり、低温で添加する等の手法を単独または組み合わせて用いることが好ましい。

#### 【0061】

水の添加量は、原料として仕込み量のアルコキシシラン基1モル当たり、0.1モル~50モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~20モルである。水の添加量がこの範囲にあると、以降の反応がより円滑に進行する。

例えば、シリカゼオライト-1粒子を得るためには、反応温度は0~150℃、好ましくは20~150℃、より好ましくは20~100℃である。反応温度が0℃未満であると、ゼオライト粒子の結晶化と加水分解の進行が十分でなく、150℃を越えると、反応が急激に進行しすぎて、ゼオライト微粒子が80nm以上になる可能性が高くなる。この場合の反応時間は、反応温度にもよるが、通常、1時間~10日、好ましくは4時間~10日、より好ましくは1日~5日である。

#### 【0062】

ゼオライトの合成条件によっては、ゼオライト反応液中に、ゼオライト微粒子以外に微粒子状にまで成長しないゼオライトはじめ、未反応のシリカ源、アルコキシシランの部分加水分解物や部分縮合物等が含まれる可能性がある。ゼオライト反応液は、そのまま成分(A)の供給源として使用してもよいし、反応液からシリカゼオライト粒子を分離、精製して本発明の塗布組成物の成分(A)の原料として使用してもよい。

#### 【0063】

ゼオライト反応液よりゼオライト微粒子を分離、精製する方法は、例えば、遠心分離法、

溶解度分別法、物理ふるい法、膜分離法等が挙げられるが、これらの中で、操作の簡便性、微粒子の収率を考慮すると遠心分離法が膜分離法を用いるのが好ましい。

遠心分離の操作は、例えば、クボタ社製 KUBOTA 7930 を用いて行なうことができる。分離に使用するローターの温度は、通常、0℃～100℃、好ましくは0℃～50℃、ローター回転数は1000～3000rpm、分離時間は5分から24時間が好ましい。24時間を越えて回転させても、粒子の収率はほとんど向上しない。遠心分離の操作を施す前にゼオライト微粒子の分散液を塩析法等により凝集、沈殿させると、遠心分離の効率が著しく増大するので有効である。沈降した分散液はデカンテーションにより上澄みを取り除き、再び超純水中に分散させ（再分散）、遠心分離を行うことにより精製度を向上させることができる。こうした操作を繰り返して精製度を高めることも、特に、層間絶縁性膜用の塗布組成物を作製する際には有効である。

#### 【0064】

得られたゼオライト微粒子は、通常、水または有機溶媒に再分散された後、後述するシリカ前駆体と混合される。再分散の際に、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波洗浄器等の分散機を用いて、より高度な分散を達成させることが有効である。

次に成分(B)に由来するシリカ前駆体の製造法について説明する。

本発明のシリカ前駆体は、通常、ケイ素原子上に少なくとも1個の一価の有機基を有するアルコキシシランを含有し、水の存在下にて加水分解、縮合反応させて得られる。より具体的には、成分(A)を含む分散液と成分(B)、場合に依りて水、有機溶媒(C)、有機ポリマー(D)、触媒等の、その他の添加物を混合して、加水分解および縮合反応の条件を設定する。

#### 【0065】

シリカ前駆体の中には、アルコキシシランの加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものが含まれるが、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物でもよい。すなわち、アルコキシシランそのもの、その加水分解物およびその重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を部分的に含んでいてもよい。

#### 【0066】

水を添加する形態、添加方法、添加量、シリカ前駆体を加水分解および縮合反応させる温度条件は、前記のシリカゼオライト微粒子を製造する場合と同様の条件を採用することができる。

シリカ前駆体を得るための反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは0～80℃である。反応温度が0℃未満になると、加水分解の進行が十分でなく、150℃を越えると、反応が急激に進行しすぎて、組成物全体がゲル化する場合がある。

#### 【0067】

シリカ前駆体を構成するアルコキシシランは、水および/または有機溶媒等からなる混合物に反応前に全量添加してもよいし、一部ずつ段階的に添加してもよい。また、シリカ前駆体を調製する反応の前に、水または有機溶媒に分散しているゼオライト粒子（分散液）を全量添加してもよいし、一部ずつ段階的に添加してもよい。

本発明の塗布組成物には、ゼオライト粒子とシリカ前駆体の混合物が含有されるが、ゼオライト粒子とシリカ前駆体とは別々に製造してから混合してもよいし、シリカ前駆体を製造してから、そこにゼオライト粒子製造用のアルコキシシランを添加した後に所定時間反応させて、ゼオライト粒子を製造してもよい。その逆でもよい。シリカ前駆体とゼオライト粒子とが本発明の塗布組成物中で化学結合していてもよい。

#### 【0068】

ゼオライトを含有したシリカ前駆体中のゼオライト粒子の含有量を高く設定すると、得られた多孔性シリカ薄膜のヤングモジュラスを損なうことなく、従来の欠点であった吸水性が著しく改善され、例えば、比誘電率も低く、かつ、安定する。

さらに本発明では、シリカ前駆体を調製する場合に、アルコキシシランの加水分解や縮合

反応を加速する酸および／または上記の塩基に加え、以下の塩基を添加してもよい。ゼオライト粒子とシリカ前駆体を調製後の塗布溶液中にこれらの化合物を添加してもよい。

【0069】

このような目的に使用される酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、トリポリリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等の無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば、酢酸、フロビオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、イソニコチン酸等を挙げることができる。

【0070】

この他、本発明の塗布溶液を基板上に塗布した後で酸として機能するような化合物も含まれる。具体的には、芳香族スルホン酸エステル、カルボン酸エステル等の、加熱または光により分解して酸を発生する化合物が挙げられる。

塩基性化合物の具体例としては、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアサビシクロオクラン、ジアサビシクロノナン、ジアサビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラフロビルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、フロビルアミン、ブチルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジフロビルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフロビルアミン、トリブチルアミン等を挙げることができる。

【0071】

これらの酸または塩基の添加量は、出発原料として仕込まれる化学式(1)および(2)のアルコキシ基1モルに対して1モル以下、好ましくは0.1モル以下が適当である。添加量が1モルを越えると沈殿物が生成し、均質な多孔質のケイ素酸化物からなる塗膜が得られ難くなる場合がある。酸および塩基は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。本発明の塗布組成物を層間絶縁膜作製用を使用する場合には、塗布液作製後、場合によっては、各塗布液調製工程で使用する原料化合物のそれぞれに対して精製を行い、所定の金属イオンを除去する必要がある。

【0072】

塗布組成物そのものや、その原料となる有機溶媒やゼオライト反応液(またはゼオライト分散液)、さらにはゼオライト合成の原料であるアルコキシシラン等のシリカ源やゼオライト構造規定剤等を精製する方法として、化合物が液体の場合には、蒸留や陽性または陰性のイオン交換樹脂等で精製することが好ましい。化合物が固体の場合には、いったん溶媒等に溶解した後でイオン交換樹脂等により不純物金属を除去する方法、再結晶化法等が用いられる。イオン交換樹脂で精製する場合、溶液の中に、直接、交換樹脂を加えて金属を除去してもよいし、あらかじめカラムに充填しておいた交換樹脂中に溶液を流してもよい。

【0073】

本発明における塗布組成物の全固形分濃度は2~30質量%が好ましいが、使用目的に応じて、適宜、調整される。塗布組成物の全固形分濃度が2~30質量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れる。この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮または上記の有機溶媒による希釈によって行われる。なお、全固形分濃度は、既知量の塗布組成物に対するアルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応して得

られるシロキサン化合物の質量%として求められる。

#### 【0074】

本発明の組成物に有機ポリマーを添加する場合、上記の塗布組成物の製造工程のいずれの段階で添加してもよい。予め、所定の組成の一部の溶媒に有機ポリマーを溶かしておき、その後組成物中に添加、混合してもよい。

本発明の塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させることにより、ゼオライトを含有した薄膜（以下、ゼオライト薄膜、という）が得られる。

#### 【0075】

本発明の塗布組成物に含まれるFe、Na、K、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、WおよびBiから選ばれる金属の含有量の総和が1ppm以下の場合には、層間絶縁膜製造用の塗布組成物として好適である。層間絶縁用薄膜は、本発明の塗布組成物を基板上に塗布した後に、乾燥および熱処理により塗布液を固化させることによって得られる。

本発明の組成物から得られる薄膜は、一定量のゼオライト成分を含むことを特徴とするが、このこと自体、ゼオライト薄膜が多孔質膜であることを意味する。何故ならば、ゼオライトのもつ結晶構造は、それ自体、数オングストロームの孔を含む多孔構造を有しているからである。本発明では、ゼオライト成分が一定量含まれるため、ゼオライトそのものの多孔性の他に、ゼオライト粒子の充填の際に生ずる隙間に基づく多孔性、さらに、バインダーとして機能するアモルファスシリカ成分の構造に由来する多孔性も、本発明のゼオライト薄膜の多孔性に寄与する。例えば、本発明では、塗布組成物中に有機ポリマーを投入し、熱処理を行ってこの有機ポリマーを除去することにより、膜に、主に、ナノメートルサイズの多孔構造を形成させることも可能である。このようなゼオライト薄膜の有する多孔性は、例えば、この薄膜を層間絶縁用薄膜として適用する際、膜の絶縁性を高めるのに寄与し、低屈折率の制御にも貢献する。

#### 【0076】

以下、本発明の塗布組成物を用いて多孔性のゼオライト薄膜を製造する方法について詳細に説明する。

薄膜は、基板上に本発明の塗布組成物を塗布することによって形成される。塗布方法としては、流延、浸漬、スピンコート等の公知の方法を行うことができる。例えば、半導体素子の多層配線構造体用絶縁層の製造に用いるにはスピンコートが好適である。薄膜の厚さは、塗布組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1～10μmの範囲で制御できる。10μmを越えると、クラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常、0.1～5μmの範囲である。

#### 【0077】

基板としては、ガラス、金属酸化物膜、シリコン等の無機系基板の他に、ポリマーフィルム、種々のコーティング性化合物によりコーティングされた基板等、あらゆる基板を使用することができる。特に、本発明のゼオライト薄膜を層間絶縁用薄膜として適用する場合には、基板として、シリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムヒ素、インジウムアンチモン等の化合物半導体基板等が好適である。これらの表面に、他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タンゲステン、オスミウム、白金、金等の金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意のプロックコポリマーからなる薄膜を用いることができる。

#### 【0078】

塗布組成物を塗膜にした後、ゼオライト含有シリカ前駆体を硬化させる。多孔性のゼオライト薄膜を成膜する温度は限定されないが、通常は300～450℃、好ましくは300～400℃である。温度が300℃未満であると、硬化反応が十分でなく、強度の低いま

たは吸湿性の薄膜となる場合がある。有機ポリマーを用いた場合には未分解物が残存する場合がある。温度が450℃を越えると、特に、半導体製造プロセスで用いるの場合には困難を伴う場合がある。硬化状態とは、塗膜を室温下に7時間放置前後で、実質上膜厚みの変化のない状態をいう。

#### 【0079】

硬化反応に要する時間は、熱処理温度、触媒添加量、溶媒種および量等によっても異なるが、通常、数分間から10時間の範囲、好ましくは10分～6時間、より好ましくは1時間～4時間である。

この操作により、塗布組成物中のゼオライト粒子とシリカ前駆体との結合およびシリカ前駆体どうしが結合する、いわゆる硬化反応が十分に進行し、多孔性のゼオライト薄膜が形成される。孔径は、主にゼオライト粒子中に存在する1nm以下の微細孔と、ゼオライト粒子どうしの接触により形成される粒子間隙に起因する数nmの孔とからなる。これにより、薄膜の密度が下がり、低誘電率化および低屈折率化が可能になる。

#### 【0080】

本発明の塗布組成物を、反射防止膜のように基板としてポリマーフィルム上にコーティングして使用する場合には、高温で処理するとポリマー基板が変成するので、より低温での熱処理が好ましい。この場合には、低沸点の有機溶媒を塗布組成物中に配合し、塗布後、まず有機溶媒を抽出し、乾燥させることが好ましい。このときの溶媒抽出温度は、基板である光学フィルムが変形しない温度であれば限定されないが、通常、100℃以下、好ましくは60℃以下、より好ましくは40℃以下である。抽出時間は、通常、10分以内、好ましくは5分以内、より好ましくは1分以内である。抽出は速やかに完了するので、10分を越えると生産性が低下する。抽出後の乾燥は、光学フィルムの耐熱性に依存して変更することができ、通常、60～150℃、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。

#### 【0081】

乾燥することにより、抽出溶剤を除去するだけでなく、得られる多孔質ゼオライト薄膜の強度が向上するため、光学フィルムが変形しない範囲で、できるだけ高温で乾燥する。コート後の硬化の際に、シラノール基の縮合が十分に進行していないと、抽出乾燥後に得られる薄膜の空隙率が減少したものになり、低屈折率を示す薄膜が得られない。乾燥に要する時間は、乾燥温度により異なるが、1時間以内、好ましくは10分以内、より好ましくは2分以内である。1時間を越えると生産性の面で効率が低下する場合がある。

#### 【0082】

薄膜成形時の加熱は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気で行うのが好ましい。空気または酸素ガスを混入させた、酸化性雰囲気で行うことも可能であるが、この場合には酸化性ガスの濃度を、珪素原子に結合した有機基が分解しないような低濃度に制御することが好ましい。雰囲気中にアンモニア、水素等を存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって多孔性のゼオライト薄膜の吸湿性を低減させ、例えば、誘電率の上昇を抑制することもできる。

#### 【0083】

加熱は、一般に用いられる電気炉をはじめ、任意のものを用いることができるが、層間絶縁用薄膜として使用する場合には、半導体素子製造プロセス中で通常使用される枚葉型縦型炉またはホットプレート型の焼成システムを使用するのが好ましい。

本発明の多孔質のゼオライト薄膜の膜厚は制限されないが、用途によって適正な範囲は異なる。例えば、層間絶縁用薄膜として使用する場合には、膜厚は、通常、100～1,000nmの範囲、好ましくは200～700nmである。膜厚が100nm未満であると、十分な機械強度を保持しにくくなる場合がある。半導体デバイスの設計上、厚みが1,000nmを越えても全体のチップの微小化に悪影響を及ぼす場合がある。一層の反射防止膜用として使用する場合、膜厚は50～1,000nmの範囲が好ましい。膜厚が50nm未満になると、反射防止効果が低下する場合があり、1,000nmを越えると、光の位相のずれが乱雑になり、干渉による反射防止効果が低下する場合がある。したがって

、反射防止膜が一層の場合、膜厚を50～500nmの範囲とすることがより好ましく、60～200nmがより好ましい。

#### 【0084】

以上のとおり、本発明の塗布組成物を用いることにより、多孔性でありながら機械強度の高いゼオライト薄膜を提供することができる。さらに、この薄膜は、膜の多孔質性を制御することにより、低誘電率または低屈折率の薄膜として提供することができる。例えば、層間絶縁用薄膜として使用する場合には、比誘電率は、通常、2.8～1.8、好ましくは2.4～2.0、より好ましくは2.3～2.0である。反射防止用膜として適用する際には、屈折率を理想値である1.23～1.24に限りなく近づけることも可能である

#### 【0085】

本発明のゼオライト薄膜によって得られる反射防止フィルムは、例えば、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズ等のメガネ分野；車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステム等の自動車分野；窓ガラス等の住宅・建築分野；ハウスの光透過性フィルムやシート等の農芸分野；太陽電池、光電池、レーザー等のエネルギー分野；TVブラウン管、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、光ファイバー、光ディスク等の電子情報機器分野；照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計等の家庭用品分野；ショーケース、額、半導体リソグラフィ、コピー機器等の業務用分野；液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機等の娯楽分野等において、映り込みの防止および／または光透過性の向上を必要としている光透過性光学基材の表面塗装に用いることができる。

#### 【0086】

本発明により得られる多孔性のゼオライト薄膜は、反射防止膜以外にも光導波路のような光学的膜や限外透過(RO)膜、ナノフィルター(NF)のような水処理周辺、パーバレーション膜、ガス分離膜、ガスバリア膜、膜機能に触媒としての機能を付与したメンブレンリアクター等種々な機能膜等として使用することも可能である。

#### 【0087】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

多孔性ゼオライト薄膜製造用の塗布組成物および薄膜の性能評価は下記の方法により行う。

##### (1) 膜厚測定

理学電機製RINT 2500を用いて測定する。測定条件は、発散スリット：1/6°、散乱スリット：1/6°、受光スリット：0.15mmで検出器(シンチレーションカウンタ)の前にグラフイトモノクロメータをセットする。管電圧と管電流は、それぞれ40kVと50mAで測定し、必要に応じて変えることができる。ゴニオメータの走査法は2θ/θ走査法で、走査ステップは0.02°とする。

#### 【0088】

##### (2) ヤングモジュラス

MTSシステムズ コーポレーション社製ナノインデントー DCMで測定する。測定方法は、パーコビッチ型のダイヤモンド製圧子を試料に押し込み、一定荷重に達するまで負荷したのちそれを除き、変位をモニターすることにより荷重-変位曲線を求める。表面は、コンタクトステイフネスが200N/mになる条件で認識させる。硬度の算出は、以下の式による。

#### 【0089】

$$H = P / A$$

ここで、Pは、印加した荷重であり、接触面積Aは、接触深さh<sub>c</sub>の関数で次式により、実験的に求める。

$$A = 24.56 h_c^2$$

この接触深さは、圧子の変位 $h$ と次の関係にある。

$$h_c = h - \varepsilon P / S$$

ここで $\varepsilon$ は、0.75、 $S$ は除荷曲線の初期勾配である。

【0090】

ヤングモジュラスの算出はスネドンの式によって求める。

$$E_t = (\sqrt{\pi} \cdot S) / 2 \sqrt{A}$$

ここで、複合弾性率 $E_t$ は、次式で表される。

$$E_t = [(1 - \nu_s^2) / E_s + (1 - \nu_i^2) / E_i]^{-1}$$

ここで、 $\nu$ は、ポアソン比、添字 $s$ は、サンプル、 $i$ は、圧子を表す。本発明では $\nu_i = 0.07$ 、 $E_i = 1141 \text{ GPa}$ 、本材料のポアソン比は未知であるが、 $\nu_s = 0.18$ としてサンプルのヤングモジュラス $E_s$ を算出する。

【0091】

(3) 比誘電率およびブレイクダウン電圧

比誘電率およびリーク電流をブレイクダウン電圧として、ソリッドステートメジャーメント社製SSM495型自動水銀CV測定装置を用いて測定する。

【0092】

【実施例1】

テトラエトキシシラン32.0gおよび水64.0gの混合物に、40%テトラ( $n$ -)プロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)水溶液25.6gを加え、室温で6時間した。次いで、74℃で3日間して反応させてシリカライトー1のサスペンションを得た。その後、以下の遠心分離の条件により、得られた反応液からシリカライトー1微粒子を分離した。

【0093】

クボタ社製KUBOTA7930を用いて反応液からシリカライトー1微粒子の分離を行った。実験条件は、ナルジェヌンクインターナショナル社製の遠心分離チューブ(50cc)、ローター温度15℃、回転数17000rpm、遠心時間6時間、加・減速度は急にセットした。遠心分離で得られたシリカライトー1微粒子を、再度、水に分散させ、超音波処理により分散性を高めた後、再び上記の条件にて遠心分離を行った。この操作を3回行った。得られたシリカライトー1分散体を必要な溶媒に分散させ、超音波処理により分散度を向上させることによりシリカライトー1微粒子の分散液を得た。シリカライトー1の合成にはアルミニウム源を一切用いていないので、Si/A1元素モル比は無限大であった。

【0094】

シリカライトー1微粒子分散液をTPAOH水溶液中に再分散した。この中に、メチルトリエトキシシラン0.20gを加え、70℃で8時間して反応させた。得られたサスペンションを上記と同様の遠心分離機を使って、回転数6000rpmで0.5時間処理して沈降粒子を除去した後、平均粒径が45nmの本発明の塗布組成物を得た。組成物中のICP-MASS法による金属含有量の総和は0.1ppm以下であった。使用した原料は、TPAOHを除いて、すべて関東化学社製の電子材料グレード品を使用した。また、TPAOHの精製は、サックム(Sackem)社製のELグレードTPAOH水溶液100g中に、両性イオン交換樹脂(オルガノ社製、FG-290-HG)10gを添加して、室温で10分した後で、交換樹脂をろ別するという操作を3回繰り返して、本発明で用いるTPAOH水溶液を得た。

【0095】

この溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、2000rpmにて60秒間回転塗布した。その後、空气中、室温にて数時間乾燥し、窒素雰囲気下400℃にて2時間加熱焼成して、膜厚が0.50 $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.3、ブレイクダウン電圧は4MV/cm以上であった。ヤングモジュラスは9.8GPaであった。薄膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真からは良好な表面平滑性が確かめられた。



【0096】

【実施例2】

テトラエトキシシラン32.0gと水64.0gの混合物に、40%テトラ(n-）フロビルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)水溶液25.6gに予め水酸化アルミニウム0.40gを溶解させておいた溶液を加え、室温で6時間した。次いで、オートクレーブ装置を用い、1MPaの圧力下、120℃で3日間して反応させることにより、ZSM-5のサスペンションを得た。その後、実施例1と同様の遠心分離の条件により、ZSM-5微粒子を、得られた反応液から分離し、ZSM-5微粒子の分散液を得た。得られたZSM-5のSi/Al元素モル比は30であった。

【0097】

このシリカライト-1微粒子分散液をTPAOH水溶液中に再分散した。この中に、メルトリエトキシシラン0.20gを加え、70℃で8時間して反応させた。得られたサスペンションを上記と同様の遠心分離機を使って、回転数6000rpmで0.5時間処理して沈降粒子を除去した後、平均粒径が66nmの本発明の塗布組成物を得た。

組成物中のICP-MASS法による金属含有量の総和は0.2ppmであった。使用した原料はTPAOHを除いて、すべて関東化学製の電子材料グレード品を使用した。TPAOHの精製は、サッケム(Sackem)社製のELグレードTPAOH水溶液100g中に、両性イオン交換樹脂(オルガノ社製、FG-290-HG)10gを添加して、室温で10分した後、交換樹脂をろ別するという操作を3回繰り返して、本発明で用いるTPAOH水溶液を得た。

【0098】

この溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、2000rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中室温にて数時間乾燥し、窒素雰囲気下400℃にて2時間加熱焼成して、膜厚が0.55μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.4、ブレイクダウン電圧は4MV/cm以上であった。ヤングモジュラスは9.2GPaであった。薄膜表面のSEM写真からは良好な表面平滑性が確かめられた。

【0099】

【比較例1】

実施例1と同様、テトラエトキシシラン32.0gと水64.0gの混合物に、40%テトラ(n-）フロビルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)水溶液25.6gを加え、室温で6時間した後90℃で3日間して反応させ、シリカライト-1のサスペンションを得た。その後、実施例1と同様の遠心分離の条件によりシリカライト-1微粒子を得られた反応液から分離し、シリカライト-1微粒子の分散液を得た。シリカライト-1の合成にはアルミニウム源を一切用いていないので、Si/Al元素モル比は無限大であった。

【0100】

このシリカライト-1微粒子分散液をTPAOH水溶液中に再分散した。この中に、メルトリエトキシシラン0.20gを加え、70℃で8時間して反応させた。得られたサスペンションを上記と同様の遠心分離機を使って、回転数6000rpmで0.5時間処理して沈降粒子を除去した後、平均粒径が89nmである塗布組成物を得た。組成物中のICP-MASS法による金属含有量の総和は0.1ppm以下であった。

【0101】

この溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、2000rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中室温にて数時間乾燥し、窒素雰囲気下400℃にて2時間加熱焼成して、膜厚が0.54μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.6、ブレイクダウン電圧は2MV/cmであった。ヤングモジュラスは9.0GPaであった。薄膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真からはざらついた表面構造が確かめられ、表面の平滑性には明らかに問題があった。

【0102】

**【発明の効果】**

本発明の塗布組成物によって作製される多孔性ゼオライト薄膜は、機械的強度が極めて高く、表面平滑性に優れている。しかも低誘電率性および低屈折率性であって、LSI多層配線用基板や半導体素子の高絶縁性膜、機能性分離膜、反射防止膜等として最適である。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 BB24Z BB26Z CA08 CA13 CA23 CA48 CB02 DA04 DA06 DB01  
DB06 DB07 DB13 DB14 DB31 DC01 DC13 DC18 DC22 DC24  
DC38 EA06 EB07 EB12 EB13 EB14 EB15 EB19 EB20 EB22  
EB32 EB35 EB37 EB38 EB39 EB43 EB47 EC01 EC30 EC53  
4G073 BB56 BD18 CZ01 FB30 FB42 FC01 FC18 FD01 FF05 UA01  
UB11 UB14  
5F058 BA20 BC05 BD07 BF46 BH01 BJ02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**